

EUROPEAN PATENT OFFICE

Pat nt Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 63048369
PUBLICATION DATE : 01-03-88

APPLICATION DATE : 15-08-86
APPLICATION NUMBER : 61190462

APPLICANT : TOYO INK MFG CO LTD;

INVENTOR : OKITA KAZUO;

INT.CL. : C09D 11/00 C09D 11/00 C09D 11/10 C09D 11/10

TITLE : PRINTING INK FOR COLOR FILTER

ABSTRACT : PURPOSE: To provide the title ink which is of good quality, inexpensive and useful for color filters and has excellent resistance to heat, light, chemicals and solvents, spectral properties and adhesion to substrates, consisting of a specified curable resin, a pigment and a solvent.

CONSTITUTION: A curable resin (A) composed of an amino resin (a) (e.g., a melamine resin) or the component (a) and an alkyd resin (b) (e.g., a phthalkyd resin) are kneaded with a pigment (B) having a primary particles size of not larger than 0.3μ , such as an org. pigment, a solvent (C) having an alcoholic hydroxyl group and a b.p. of $120\sim 320^{\circ}\text{C}$, such as an aliph. alcohol, and optionally, an extender pigment (D) selected from the group consisting of fine powders of SiO_2 , BaSO_4 , CaCO_3 , etc., a dispersion aid (E) such as a surfactant or an org. dye derivative, etc.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-48369

⑪ Int. Cl.⁴

C 09 D 11/00

11/10

識別記号

1 0 9

P T E

P T V

庁内整理番号

H-8721-4J

J-8721-4J

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 カラーフィルタ用印刷インキ

⑮ 特 願 昭61-190462

⑯ 出 願 昭61(1986)8月15日

⑰ 発 明 者 沖 田 和 雄 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑱ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称 カラーフィルタ用印刷インキ

2. 特許請求の範囲

1. 硬化型樹脂、溶剤および色素を主成分とするカラーフィルタ用印刷インキにおいて、該樹脂がアミノ樹脂またはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂であることを特徴とするカラーフィルタ用印刷インキ。
2. 色素が顔料である特許請求の範囲第1項記載のカラーフィルタ用印刷インキ。

3. 発明の詳細な説明

「発明の目的」

(産業上の利用分野)

本発明は耐久性の優れた、カラー表示装置の色分解用カラーフィルタを形成する印刷インキに関するものである。詳しくは液晶等の電気光学効果と色分解フィルタとを組み合わせたカラー表示装置のフィルタ製造のための平版、水なし平版等の印刷インキに関する。

(従来の技術)

液晶を用いたフルカラー表示装置はすでに実用化

されており、薄型軽量、低電圧駆動、低消費電力という特徴があり、また幾つかのパネルを配列した大型ディスプレイも実用化されている。これ等の装置は基本的には液晶セルの内部あるいは外部に設けられたレッド、グリーン、ブルーの3色のパターン化されたフィルタ層に対応して液晶を光学的シャッターとして駆動させてフルカラーを再現する方式である。

フィルタ層のパターン化は多くの方法が提案されているが、大別してフォトリソグラフィーを利用したものと印刷によるものとに別けられる。

前者はたとえば周知の方法でパターン化したレジスト膜を利用して染色、抜染、蒸着あるいはエッチング法等によりカラーパターンを形成する方法であり、一方後者は文字通り印刷により直接カラーパターンを形成する方法である。フォトリソグラフィー法は印刷法に比べ寸法精度が高く、微細パターンを形成できるという利点があるが、印刷法に比べ少なくともレジスト膜の塗工、露光、エッチング、レジスト膜の剝離の各工程を余分に繰り返さなければならない。これに対して印刷法は印刷と乾燥を繰り返

すだけでパターン化ができるため、低コストで、しかも量産性に優れている。さらに印刷技術の発展により高い寸法精度および平滑度を有する微細パターンの印刷が可能となっており、カラーフィルタを形成し得るインキの開発が急務となっている。

(発明が解決しようとする問題点)

次にカラーフィルタに要求される主な特性を下記に列記する。

- ①液晶セル製造プロセス中、洗浄工程から耐薬品性が、配向膜形成工程、透明導電膜形成工程、シール材接着工程等から最低200℃の耐熱性が要求される。
- ②液晶との接触により液晶への溶解物の溶出、あるいはフィルタ膜の膨潤があってはならない。すなわち十分な耐液晶性が必要とされる。
- ③屋外使用される場合も多いため十分な耐光性が必要である。
- ④基板(ガラス、プラスチックなどの透明基板)への接着性が充分である。
- ⑤スペクトルが適性で、十分な色分解能を有すること。

にそれぞれ要求される特性を述べるとともに本発明により見出されたカラーフィルタ用インキの構成について以下に詳細に説明する。

本発明に使用可能な樹脂は原則として無色透明で耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐液晶性、耐光性が要求され、かつ基板との充分な接着性が必要である。ただし、樹脂の多少の着色が淡黄色程度であればスペクトルの特性上、赤用および緑用のバインディング樹脂として使用可能である。かかる要求性能をふまえて種々のバインディング樹脂について詳細に比較検討した結果、カラーフィルタのバインディング樹脂としてアミノ樹脂またはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂が上記要求性能を満足させることを見出した。

アミノ樹脂の単独あるいはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂を使用したバインダーは、一般に熱硬化性であり、その特徴を述べると、塗膜は硬度が高く、傷が付きにくく、無色透明で着色が自由であり、耐薬品性、耐水性が良好である。また、黄変性、色焼け、色相の変退色および耐熱性に優れている。硬化の際、反応収縮が少なく、かつ揮発物を発生しないためパターン再現性が良好で、かつクラックや濁

⑥パターンの寸法精度が充分であること。

したがって、カラーフィルタ用材料は上記の要求性能を考慮して選択されなければならない。

「発明の構成」

(問題点を解決するための手段)

本発明は上記の状況にかんがみ、高品質、低コストのカラーフィルタを形成する平版、水なし平版等用のインキを開発すべく研究を重ねた結果実現したものであり、耐熱性、耐光性、耐薬品性、耐溶剤性、基板との接着性および分光特性の優れたカラーフィルタ層を形成する平版、水なし平版に適したインキを提供するものである。また溶剤および溶剤量等適宜選択することにより凹版または凹版オフセット印刷も可能である。

すなわち、本発明は硬化型樹脂、溶剤および色素を主成分とするカラーフィルタ用印刷インキにおいて、該樹脂がアミノ樹脂またはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂であるカラーフィルタ用印刷インキである。

次に、カラーフィルタ用インキ材料、すなわち樹脂、溶剤、色素およびそれ等の混合物であるインキ

りを生じにくい。また硬化膜の機械的性質が優れているばかりでなく、ガラス、プラスチック、金属などの多くの物に接着性があるため、ガラス基板のみならず各種透明プラスチック基板や透明導電基板等に直接堅牢なパターンを形成できるため種々の液晶セル構成に対応できるなどの特徴を有する。

本発明のアミノ樹脂またはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂は着色が少なく、アルコール性水酸基を有する溶剤または石油系高沸点溶剤に可溶であれば特に制限されるものではない。

アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂、ブチル化メラミン樹脂、ベンゾグアニン樹脂、尿素樹脂、尿素・メラミン樹脂等である。これらの樹脂は各種市販されており、それぞれの用途により選択が可能である。以下、本発明に使用できるアミノ樹脂の代表例を示す。

サイメル300、301、303、325、350、370、1116、1130(以上、三井東圧化学工業製メラミン樹脂)、メラニ21A、22、26、27、28、28D、29、245、262、265、520、521、522、523(以

上、日立化成工業製メラミン樹脂)、サイメル1123、1125(以上、三井東正化学工業製ベンゾグアナミン樹脂)、メラン81(日立化成工業製ベンゾグアナミン樹脂)、UFR65(三井東正化学工業製尿素樹脂)、メラン11、14、104、105、126(以上、日立化成工業製尿素樹脂)等が挙げられる。

また、アルキッド樹脂としては、不乾性油型アルキッド樹脂、半乾性油型アルキッド樹脂、合成脂肪酸変性アルキッド樹脂等である。

アルキッド樹脂の代表例を挙げると、フタルキッド133-60、X450、970-80(以上、日立化成工業製不乾性油型アルキッド樹脂)、フタルキッド235-50、235-60LV、237-60A、240-60、640-50、640-60(以上、日立化成工業製半乾性油型アルキッド樹脂)、フタルキッド803-70、804-70A、807-70(以上、日立化成工業製合成脂肪酸変性アルキッド樹脂)である。

本発明に使用可能な色素はバインド樹脂同様、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、耐液晶性、耐光性が要

求されるため顔料が望ましい。さらに適正なスペクトルおよび透明性が要求されるため該顔料は可視光の吸収係数が大きく、かつ平均一次粒子径が可視光に対して充分小さいものを選択する必要があるため、有機顔料が望ましい。該顔料の一次粒子径は透明性の点から0.3 μ 以下、好ましくは0.1 μ 以下が望まれるため、サンドミル、ニーダーあるいは2本ロール等により既知の方法で顔料の一次粒子径を小さくして透明性および吸収係数を向上させることも有効である。

下記に本発明に使用可能な顔料として諸耐性の優れた材料をカラーインデックス(C. I.)ナンバーにて示す。

C. I. 黄色顔料 24, 86, 93, 94, 108, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 153, 154, 166, 168
C. I. オレンジ顔料 35, 43, 51, 55, 59, 61
C. I. 赤色顔料 97, 122, 123, 149, 168, 177, 178, 180, 187, 190, 192, 209, 215, 216 または 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240

C. I. バイオレット顔料 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50,

C. I. 青色顔料 15, 15:1, 15:3, 15:4, 15:6 22, 60, 64

C. I. 緑色顔料 7, 36

C. I. ブラウン顔料 23, 25, 26

C. I. 黒色顔料 7

本発明に使用可能な溶剤は前記アミノ樹脂の単独あるいはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂を溶解し、かつ印刷時に版上あるいはブランケット上での蒸発による乾燥が起きないものを選択する必要がある。また、オフセットや凹版オフセットの様にブランケットを用いる場合やガラス以外の透明プラスチック基板を用いる場合にはそれ等の材質を溶解あるいは膨潤させるものはバクーン再現性や透明性を低下させるため使用できない。この様な観点から詳細に検討した結果、本発明に使用し得る溶剤は少なくともアルコール性水酸基を1個以上有し、かつ沸点が120~320℃の脂肪族アルコール、好ましくは多価アルコール誘導体、または石油系高沸点溶剤のうちから選ばれる1種または2種以上の混合溶剤が

上記要求を満たすことを見出した。

以下に本発明に使用可能な溶剤名を示す。エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルヘキサノール、トリメチルヘキサノール、トリメチルヘプタノール、テトラメチルノナノール、2-ペンチルノナノール、2-ノニールノナノール、2-ヘキシルデカノール等のアルコール類、または3号ソルベント、4号ソルベント、5号ソルベント(以上、日本石油製石油系高沸点溶剤)が使用出来る。

これ等の溶剤のうち低沸点のものは高沸点のものと、高沸点のものは低沸点のものと組み合わせて乾燥速度を調整する。また溶剤組成により流動特性が多少異なってくるため、溶剤選択は印刷速度や他の組成物の内容により最終的に決定される。

本発明によるカラーフィルタ用インキはこれまで述べた樹脂、顔料、溶剤を混練りするだけで原則的に製造可能である。

しかし、例えば赤色、緑色、青色の3色のパターンを同一基板上に一定印刷条件で同じ膜厚に印刷す

るためには各色のインキ中の不揮発分およびインキの印刷適性をできるだけ近づけることが望ましい。一般に同一樹脂ワニスを用いた場合顔料が異なるとインキの流動特性が異なるし、さらに最適なスペクトルを与える各色の顔料含有量が異なるため結果として各色のインキ性状に大きな違いが生じる。これは樹脂あるいは溶剤の種類または組成を各色で変えることによりある程度調整可能であるが、インキ製造が複雑となる。

この様な場合には体質顔料あるいは分散助剤の添加が有効である。体質顔料は少量添加することにより適正なチキソトロピー性を与え、転写性等の印刷適性を向上させることができる。なお、本発明に使用可能な体質顔料としては、透明性を損なわないために酸化ケイ素、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど比較的屈折率の小さい材料の微粉末が用いられる。

また分散助剤は顔料の分散性を向上させ、かつ顔料の再凝集を防止する効果があるため、チキソトロピー性の低下、インキ粘度の低下、透過率の向上および塗膜の平滑性の向上などの効果がある。したが

って、体質顔料と分散助剤を組み合わせることにより各色インキの印刷適性を近づけることが可能である。しかし、体質顔料は透明性を、また分散助剤は耐薬品性、耐溶剤性をそれぞれ低下させるため、必要に応じて添加し、また添加量はインキ中にそれぞれ5重量%以下に留めるのが好ましい。

次に本発明に使用可能な分散助剤として、例えば陽イオン活性剤、陰イオン活性剤、非イオン活性剤等の界面活性剤もしくは有機色素誘導体が挙げられる。好ましくは有機色素誘導体が良い。有機色素誘導体とは有機顔料または染料の誘導体であり、例えばアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフクロン系、トリフェニルメタン系、金属錯塩系の有機色素化合物に置換基を1～4個有する化合物である。

なお、有機顔料と、前記誘導体の母体有機色素とは通常色相の関係から同一のものが組合せられるが、必ずしも一致している必要はない。

カラーフィルタ用インキの製造は基本的には通常

の印刷インキの製造方法とほとんど変わりがない。すなわち不活性ガス気流下でアミノ樹脂、アミノ樹脂およびアルキッド樹脂を溶剤に加熱溶解してワニスを調整する。次にこのワニスに顔料および必要に応じて体質顔料あるいは分散助剤を加え、例えば3本ロール等の分散機で充分練肉することによりインキを製造する。当該インキは100～280℃で数時間加熱するだけで実用上充分な機械強度および接着強度が得られるが、さらに高耐性が要求される場合や硬化工程の合理化を行う場合には既知の硬化剤を添加することも可能である。

また、ナフテン酸マンガン等の金属石鹸ドライヤー等の添加はインキのポットライフへの影響を与えずに、硬化に有効である。

なお、本発明のインキは樹脂としてアミノ樹脂またはアミノ樹脂およびアルキッド樹脂が主体であるが、他の樹脂を併用することもできる。

以下、実施例により本発明を説明する。実施例中「部」、「%」とはそれぞれ重量部、重量%を示す。

実施例 1

3.2セバラブルフラスコにノニルノナール50部を入れ、窒素ガスを通じ加熱しながらサイメル350を50部徐々に投入する。150℃まで昇温し完全に溶解放冷してワニス1を製造した。

次にこのワニスに顔料および必要に応じて分散助剤、体質顔料および溶剤を加えて3本ロールで充分練肉し、赤色、緑色、青色のインキをそれぞれ製造した。なお、3本ロール練肉の配合は各色について下記の様に行った。

	赤色インキ	緑色インキ	青色インキ
ワニス1	70.5	70.5	80.0
顔料	20.5	20.5	15.5
分散助剤	2.0	1.5	0.5
体質顔料	2.0	2.0	0.5
溶剤	5.0	5.5	3.5

ここで体質顔料はニップシルLP（日本シリカ工業社）、溶剤はノニルノナールを用いた。

また各色の顔料および分散助剤の組成を以下に示

す。なお顔料および分散助剤に関しては実施例2以降も同じものを用いた。

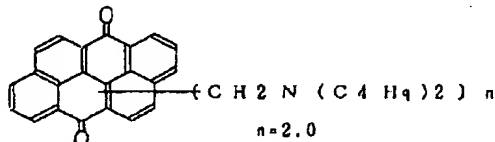
(赤色フィルタ用)

①顔料

リオノーゲンレッドGD (東洋インキ製造製C. I. ピグメントレッド168) 70部とリオノーゲンオレンジR (東洋インキ製造製C. I. ピグメントオレンジ36) 30部との混合物

②分散助剤

下記構造式の化合物



(緑色フィルタ用)

①顔料

リオノールグリーン2YS (東洋インキ製造製C. I. ピグメントグリーン36) 75部とリオノーゲンエロー3G (東洋インキ製造製C. I. ピグメントエロー154) 25部との混合物

②分散助剤

製造した。

	赤色インキ	緑色インキ	青色インキ
ワニス1	20.0	20.0	25.0
ワニス2	50.0	50.0	55.0
顔料	20.5	20.5	15.5
分散助剤	2.0	1.5	0.5
体質顔料	2.0	2.0	0.5
硬化剤	0.5	0.5	0.5
溶剤	5.0	5.5	3.0

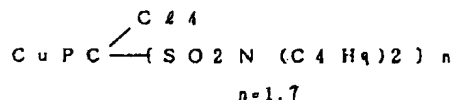
ここで体質顔料はニップシルLP、溶剤はノニルノナール、硬化剤はナフテン酸マンガンをを用いた。

実施例3

実施例1と同様の方法でテトラメチルノナール50部にメラニン81を50部溶解してワニス3を製造し、下記の配合で3本ロールミル練肉して各色のインキをそれぞれ製造した。

(以下余白)

下記の低塩素化銅フタロシアニン誘導体



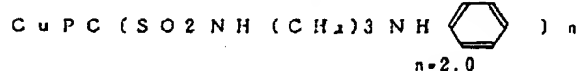
(青色フィルタ用)

①顔料

リオノールブルーES (東洋インキ製造製C. I. ピグメントブルー15:6) 80部とリオノーゲンバイオレットRL (東洋インキ製造製C. I. ピグメントバイオレット23) 20部との混合物

②分散助剤

下記の銅フタロシアニン誘導体



実施例2

3ℓセパラブルフラスコにノニルノナール40部を入れ、窒素ガスを通じ加熱しながらフタルキッド133-60を60部徐々に投入する。150℃まで昇温し完全に溶解放冷してワニス2を製造した。

実施例1のワニス1との併用による下記の配合にて3本ロールミル練肉して各色のインキをそれぞれ

	赤色インキ	緑色インキ	青色インキ
ワニス3	70.0	70.5	80.0
顔料	20.5	20.5	15.5
分散助剤	2.0	2.0	1.0
溶剤	7.5	7.0	3.5

ここで溶剤はテトラメチルノナールを用いた。

実施例4

実施例2と同様の方法でテトラメチルノナール40部にフタルキッド133-60を60部溶解してワニス4を製造した。実施例3のワニス3との併用による下記配合にて3本ロールミル練肉して各色のインキをそれぞれ製造した。

(以下余白)

	赤色インキ	緑色インキ	青色インキ
ワニス 3	3 5. 0	4 0. 0	4 0. 0
ワニス 4	3 5. 0	4 0. 0	4 0. 0
顔料	2 1. 5	1 5. 0	1 4. 0
分散助剤	2. 0	1. 5	0. 5
硬化剤	0. 5	0. 5	0. 5
溶剤	6. 0	3. 0	5. 0

ここで体質顔料は透明性顔料BF-10（燐化学）を、また溶剤はトリエチレングリコールモノメチルエーテルを、硬化剤としてはナフテン酸マンガンをそれぞれ用いた。

実施例 5

実施例1と同様の方法でジエチレングリコールモノメチルエーテル60部にUFR-65を40部溶解してワニス5を製造した。また実施例2と同様の方法でジエチレングリコールモノメチルエーテル60部にフタルキッド237-60Aを40部溶解してワニス6を製造した。下記の配合にて3本ロール

）を使用した。赤、緑、青のパターンを形成し、このパターンを200℃で1時間加熱処理し、カラーフィルターを作成した。得られたカラーフィルターは、

①耐熱性・・・220℃、1時間で分光透過率変化が5%以内で良好であった。

②耐光性・・・偏光フィルタを通してキセノンランプ120時間照射し、5%以内の分光透過率変化を示した。

③耐薬品性・耐溶剤性

・・・浸漬あるいは超音波洗浄による試験

処理法 A：25℃で30分間超音波（38 KHz）処理

水

5%塩酸水溶液

5%水酸化ナトリウム水溶液

エチルアルコール

イソプロピルアルコール

トルエン

処理法 B：25℃で10分浸漬

ミル練肉して各色のインキをそれぞれ製造した。

	赤色インキ	緑色インキ	青色インキ
ワニス 5	4 0. 0	4 0. 0	4 5. 0
ワニス 6	3 0. 0	3 0. 0	3 2. 0
顔料	2 4. 0	2 2. 0	1 7. 0
分散助剤	2. 0	1. 0	0. 5
体質顔料	—	—	2. 0
硬化剤	0. 5	0. 5	0. 5
溶剤	3. 5	6. 5	3. 0

ここで体質顔料は透明性顔料BF-10（燐化学）を、また溶剤はジエチレングリコールモノメチルエーテルを、硬化剤としてはナフテン酸マンガンをそれぞれ用いた。

（カラーフィルターの製造）

本発明のインキを用いて平版で基材に印刷した。印刷は、1色のセルが順次交互に形成されるようにドットマトリックスを形成した。被印刷体として、ガラス基材またはプラスチックシート（ポリイミド

アセトン

N-メチル-2-ピロリドン

いずれの処理においても良好な結果を示した。いずれの試験においても満足すべきものであり、さらにクラックの発生も見られず、45テープ剥離試験および寸法精度も良好であった。

これ等の特性は液晶をはじめとする各種ディスプレイのカラーフィルターの要求性能を満足するものであった。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社